ÜBER DIE EINWIRKUNG

VON

PHOSPHORPENTACHLORID

AUF

BENZOYL-β-NAPHTYLPHENYLAMIN

UND

BENZOYL-β-DINAPHTYLAMIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

KARL RICHTER

AUS

SCHWEIDNITZ IN SCHLESIEN.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1883.

SEINEM LIEBEN VATER

in kindlicher Verehrung gewidmet

vom VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0191

Die ersten Angaben über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide rühren von Cahours her.[1]) Derselbe benützte diese Reaktion, um Butylamid in das entsprechende Nitril überzuführen; und man glaubte damals, dass Phosphorpentachlorid, gerade so wie Phosphorsäureanhydrid, lediglich als Wasser-entziehendes Mittel wirke. Gerhard[2]) war es, der zuerst die Behauptung aufstellte, dass gechlorte Zwischenprodukte den Uebergang der Säureamide in die betreffenden Nitrile vermittelten, dass zum Beispiel die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzamid folgende Phasen durchliefe:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ H \\ H \end{matrix} \Big\rangle N + PCl_5 = \begin{matrix} C_6H_5CCl_2 \\ H \\ H \end{matrix} \Big\rangle N + POCl_3;$$

$$\begin{matrix} C_6H_5CCl_2 \\ H \\ H \end{matrix} \Big\rangle N = \begin{matrix} C_6H_5CCl \\ H \end{matrix} \Big\rangle N + HCl;$$

$$\begin{matrix} C_6H_5CCl \\ H \end{matrix} \Big\rangle N = C_6H_5C \equiv N + HCl;$$

Es gelang Gerhardt jedoch nicht, irgend eins dieser Zwischenprodukte in analysirbarem Zustande darzustellen. Als jedoch O. Wallach[3]) die Versuche wieder aufnahm,

1) Compt. rend. 25 pag. 325.
2) Liebigs Annalen 108 pag. 214.
3) Liebigs Annalen 184 pag. 1; 214 pag. 193.

fand er die Angaben Gerhardts bestätigt, und konnte einzelne dieser Produkte als wohl charakterisirte und mitunter ziemlich beständige Verbindungen erhalten. Acetparatoluidid und Acetorthotoluidid geben die entsprechenden Imidchloride, ebenso Benzoylsulfophenylamid: Benzanilid endlich gab ein so beständiges Imidchlorid, dass man es aus Petroleumäther umkrystallisiren konnte: der Destillation unterworfen, geht es unzersetzt bei 310° C. über.

O. Wallach hatte ursprünglich gehofft, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Säureamide eine, den Nitrilen isomere, Reihe zu erhalten. Die von ihm zu diesem Zwecke angestellten Versuche, welche mit den später zu beschreibenden Versuchen von Ad. Claus „über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf tertiare Säureamide“ in nahem Zusammenhang stehen, lassen sich ungefähr kurz wie folgt, zusammenfassen.

Phosphorpentachlorid wirkt auf reine Säureamide, zum Beispiel auf das oben erwähnte Benzamid, in der Weise, dass zuerst der Sauerstoff unter Bildung von Phosphoroxychlorid durch zwei Atome Chlor ersetzt wird: Die so erhaltenen Chloride sind Amidchloride genannt worden. Werden diese Amidchloride einer höheren Temperatur ausgesetzt, so gehen sie unter Salzsäure-Abspaltung in Körper über, die Imidchloride genannt wurden. Bei nochmaliger Steigerung der Temperatur wird zum zweiten Male Salzsäure abgespalten, und es restiren jetzt die Nitrile. Gleichzeitig werden oft durch eine Nebenreaktion Chlor- und-Phosphor-haltige

Verbindungen erhalten. Durch Wasser werden die gebildeten Chloride wieder in Amide übergeführt.

Ist in den Säureamiden eins der beiden Amidwasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoffrest vertreten, so wird gleichfalls das Amidchlorid, sowie das Imidchlorid gebildet. Bei weiterem Erhitzen liefern sie meist chlorhaltige, dann chlorfreie Basen von ganz eigenthümlicher Struktur.

Lässt man auf die Amid- und Imidchloride direkt Amine einwirken, so erhält man eine andere Reihe von Basen, die Amidine (Amimide) genannt worden sind.

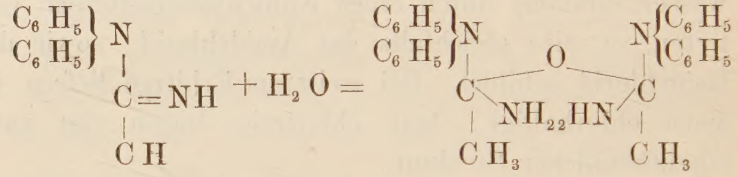
Lippmann[1]) liess Phosphorpentachlorid auf Acetanilid einwirken und erhielt so einen basischen Körper, der später als identisch mit dem von A. W. Hoffmann dargestellten Aethenyldiphenyldiamin erkannt wurde.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf tertiäre Säureamide endlich, ist von A. Claus[2]) studirt worden. Acetyldiphenylamin gab hierbei ein Dichlorid und eine Phosphonsäure. Das Dichlorid war, wie die meisten dieser Körper, sehr unbeständig, konnte jedoch durch Ueberführung in die Amidoverbindung, welche analysenrein erhalten wurde, sicher constatirt werden. Die Umsetzungen fanden nach folgender Gleichung statt:

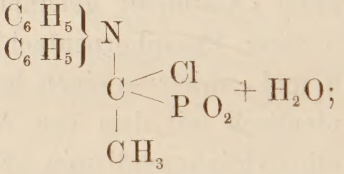
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\Big\rangle N \qquad\qquad \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\Big\rangle N$$
$$\begin{array}{l} | \\ C\,Cl_2 \\ | \\ C\,H_3 \end{array} + 3N\,H_3 = \qquad \begin{array}{l} | \\ C = N\,H \\ | \\ C\,H_3 \end{array} + 2N\,H_4\,Cl;$$

1) Berliner Berichte 7 pag. 1.
2) Berliner Berichte 14 pag. 2356.

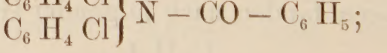
Die Verbindung bleibt jedoch nicht bestehen, sondern zwei Moleküle addiren sich unter Aufnahme eines Moleküls Wasser nach folgender Gleichung:



Die betreffende Phosphonsäure hatte folgende Formel:



Ferner studirte A. Claus[1]) die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin: Hier bildet sich kein Dichlorid und keine Phosphonsäure, sondern bei einer Temperatur von 150° C. wird in den beiden Phenylresten je ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt. Es entsteht also folgende Verbindung:



Aus diesen Reaktionen nun schloss Herr Professor Claus, dass bei tertiären Aminen die Einwirkung von Phospherpentachlorid verschieden ist, ja nachdem fette oder nur aromatische Körper vorhanden sind, und

1) Berliner Berichte 15 pag. 1285.

dass der Sauerstoff der Säurereste überhaupt nicht durch Chlor ersetzt wird, wenn keine Wasserstoffatome vorhanden sind, welche mit Chlor als Salzsäure austreten können.

Es kann demnach diese Reaktion dazu benützt werden, um die Natur der Wasserstoffatome in tertiären Amiden klar zu legen.

Ist es richtig, was ja schon vielfach vermuthet worden ist, dass die Naphtalinwasserstoffatome, wenigstens zum Theil, andere Functionen haben, als die Benzolwasserstoffe, so liesse sich hoffen, durch die Phosphorpentachlorid-Reaktion darüber einen sichern Aufschluss zu erlangen. In diesem Sinne übernahm ich auf Veranlassung von Herrn Professor Claus die im Folgenden beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylphenil-β-naphtylamin und Benzoyl-di-β-naphtylamin.

Darstellung von Phenyl-β-naphthylamin:

$$\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ \beta C_{10}\ H_7 \end{matrix} N H.$$

Zur Darstellung von Phenyl-β-naphtylamin wurde die von Merz und Weith[1]) angegebene Methode benützt. Es wurden 40 gr β-Naphtol, 30 gr Anilin und 50 gr Chlorzink in einem Kolben von 250 cbcm Inhalt auf 180° bis 185° C. im Oelbade erhitzt. Die Masse schmilzt bald zusammen und es tritt eine reichliche Entwickelung von Wasserdämpfen auf, indem gleichzeitig Anilin entweicht. Um diesen Verlust zu ersetzen, wurde, als die Reaktion nachliess, eine neue Menge Anilin (20 gr) zugegeben. Nach Verlauf von 6 Stunden ist die Reaktion beendigt. Es hinterbleibt eine hell gelblichroth gefärbte Masse von deutlich krystallinischer Struktur. Dieselbe wurde pulverisirt und mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge ausgekocht. Nach dem Trocknen wurde sie mit Sand und Asbest gemischt, im luftleeren Raum destillirt, wobei ein röthlichgelbes Oel übergeht, das nach einiger Zeit fest wird.

Man löst dieses Produkt in heissem Methylalkohol und erhält bei dem Erkalten lange weisse Nadeln von dem Schmelzpunkt 170°— 180° C.

Das Destilliren im luftleeren Raum ist, selbst bei Zusatz von Sand und Asbest, mit Schwierigkeiten ver-

1) Berliner Berichte 13 pag. 1300.

bunden; ich suchte daher einen andern Weg, um zu einem, zur weiteren Verarbeitung hinreichend reinen Material zu gelangen. Die Mengenverhältnisse und die Temperatur blieben dieselben, nur die Reinigungsmethode wurde geändert.

Nach sechsstündigem Erhitzen im Oelbade wurde der Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen und Wasserdämpfe eingeleitet. Mit der Zeit verdichtet sich Wasser und das Reaktionsprodukt wird flüssig. Anilin und β-Naphtol destilliren mit den Wasserdämpfen über und das Chlorzink geht in Lösung. Geht kein β-Naphtol mehr über, so lässt man erkalten, giesst die Chlorzinklösung von dem festen Amin ab, wäscht öfters mit warmem Wasser aus und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Auf diese Weise erhält man eine violette Masse, welche aus verfilzten Krystallnadeln besteht und den Schmelzpunkt 102° bis 103° zeigt. Bei dem Erkalten einer heiss gesättigten Lösung von Alkohol (90 %), scheiden sich schöne, nur schwach gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 107°C. aus.

Benzoylphenyl-β-naphtylamin:

$$\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ \beta\,C_{10}\,H_7 \end{matrix} N\text{-}CO\,C_6H_5.$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 5 gr krystallisirtes, reines Phenyl-β-naphtylamin geschmolzen und dann fein pulverisirt mit 3 gr Benzoylchlorid in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Glasrohr im Oelbade sehr allmählig erwärmt. Die Reaction beginnt schon bei 50° C. Die ganze Masse verflüssigt sich und erstarrt, wenn man die Temperatur nicht steigert, bald krystallinisch; es entweicht während der Reaktion sehr reichlich Salzsäure; eine merkliche Temperaturerhöhung tritt nicht ein. Das Product wird mit Chloroform, in dem es sich sehr leicht löst, und Wasser längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, um das überschüssige Benzoylchlorid zu zerstören; dann trennt man die Chloroformlösung vom Wasser mittelst Scheidetrichter und lässt sie an der Luft freiwillig verdunsten. Die warzenförmigen Krystalle werden zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Alkohol (90%) umkrystallisirt. Nach einigen Krystallisationen besitzt die Substanz einen konstant bleibenden Schmelzpunkt, der bei 147° —148° C. liegt. Später wurde die Substanz in grösserem Massstabe dargestellt; dabei beobachtete ich, dass höhere Temperatur (bis 120° C.) nichts schadet, nur wird die Masse dann nicht krystallinisch. Zur Reinigung des

Rohproduktes wurde schliesslich folgender Weg als der beste befunden:

Die Reaktionsmasse wird in Chloroform gelöst, in einen geräumigen Kolben gebracht, Wasser zugesetzt und mit Wasserdämpfen das Chloroform abdestillirt. Sobald dies geschehen, ist das Benzoylphenyl-β-naphtylamin als feines Pulver in dem Wasser vertheilt. Man setzt die Operation fort, bis alles Benzoylchlorid zerstört ist. Die gebildete Benzoësäure destillirt mit den Wasserdämpfen über. Man filtrirt ab, trocknet das gelbliche Pulver bei etwa 100° C. und löst in siedendem Alkohol von 90%.

Zur vollständigen Reinigung erhitzt man die alkoholische Lösung 2 Stunden am Rückflusskühler, kolirt schnell, und erhält bei dem Erkalten der nur schwach gelb gefärbten Lösung schöne, meist rosettenförmig gruppirte Nadeln, die wie oben den Schmelzpunkt 147°— 148° C. (uncorr.) haben.

Das Benzoylphenyl-β-naphtylamin löst sich sehr leicht in siedendem Alkohol, nur wenig in kaltem: In Benzol löst es sich sehr leicht, und aus dieser Lösung scheiden sich bei freiwilligem Verdunsten weisse Warzen und Krystallkrusten ab. In heissem Eisessig löst es sich gleichfalls sehr leicht. Ueberlässt man die kalt gesättigte Lösung dem freiwilligen Verdunsten, so scheiden sich prächtige, bis 1 Cm. lange Nadeln, die büschelförmig gruppirt sind, ab.

War die Reaktion wie erwartet vor sich gegangen, so musste beim Behandeln des Produktes mit Kalilauge

wieder Benzoësäure und Phenyl-β-naphtylamin gebildet werden nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ \beta\,C_{10}\,H_7 \end{matrix} N\,CO\,C_6\,H_5 + KOH = \begin{matrix} C_6\ H_5 \\ \beta\,C_{10}\,H_7 \end{matrix} NH + C_6H_5COOK.$$

Zu diesem Zweck wurden 5 gr Benzoylphenyl-β-naphtylamin mit 20 gr Kalihydrat in 50% Alkohol gelöst und 5 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbte sich dabei allmählig ziemlich dunkel braun, was schon auf eine Zersetzung des Phenyl-β-naphtylamins schliessen liess. Als nun die Lösung zur Krystallisation eingedampft wurde, hinterblieb neben kohlensaurem und benzoësaurem Kali eine zähe braune Schmiere, aus der keine Spur der sekundären Base erhalten werden konnte. Als später diesbezügliche Versuche mit der gechlorten Verbindung unternommen wurden, hatten sie denselben Erfolg. Auch in sehr verdünnter Lösung von Alkalien und mit nur der berechneten Menge war kein Resultat zu erzielen.

Die Kalisalze wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Schwefelsäure die Benzoësäure ausgefällt, auf einen gewogenen Filter gesammelt, abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und gewogen.

Nach der Theorie sollten aus 5 gr Benzoylphenyl-β-naphtylamin 1,85 gr Benzoesäure erhalten werden, gefunden wurden 1,75 gr, demnach erhält man allerdings die Benzoësäure durch Verseifen nahezu quantitativ.

Verbrennung.

Von dem wie oben beschriebenen gereinigten, und bei 100° getrockneten Benzoylphenyl-$^{\beta}$-naphtylamin wurden 0,1275 gr im Schiffchen im Sauerstoffstrom verbrannt und gaben:

0,4005 gr CO_2 = 0,1092 gr C = 85,61 % C;
0,0613 gr H_2O = 0,0068 gr H = 5,32 % H;

Den für die Formel C_6H_5 $^{\beta}C_{10}H_7$ N CO C_6H_5 berechneten Werthen gegenüber stellen sich diese Zahlen wie folgt:

Berechnet:	Gefunden:
C = 85,45 %	C = 85,61 %;
H = 5,27 %	H = 5,32 %.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylphenyl-β-naphtylamin.

Da die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylphenyl-β-naphtylamin mit der auf Benzoyldiphenylamin, wie sie von Ad. Claus und H. Schaare beobachtet worden ist, verglichen werden sollte, so wurde der Versuch genau so, wie er von diesen angegeben worden ist, ausgeführt.

Zu dem Zweck wurde 1 Mol. Phosphorpentachlorid (10 gr, etwas mehr als die Theorie erfordert) und 1 Mol. Benzoylphenyl-β-naphtylamin in einem Kölbchen im Oelbade allmählich erhitzt. Um den Luftzutritt, und damit zugleich die Feuchtigkeit abzuhalten, war das Kölbchen mit einem langen eingeschliffenen Glasrohr versehen. Als die Temperatur des Oelbades 50° C. erreicht hatte, begann die Masse zu schmelzen, indem sie sich gleichzeitig bräunte und Salzsäure in kleinen Blasen entwickelte. Bei dem weiteren Erhitzen wurde in dem Kühlrohr eine weisse Flüssigkeit verdichtet. Die Temperatur wurde bis auf 150° C. gesteigert, und als die Salzsäure-Entwicklung beinahe aufgehört hatte, der Versuch unterbrochen.

Nach dem Erkalten bildete der Inhalt des Kölbchens eine braune, klebrige Masse, welche in Chloroform gelöst wurde. Diese Lösung wurde zur Entfernung der Phosphorverbindungen mit Wasser ausgeschüttelt, wobei eine starke Salzsäure-Entwicklung erfolgte. Die

wässerige Schicht wurde von der Chloroformlösung mittelst Scheidetrichter getrennt, das Chloroform abdestillirt, und die zurückbleibende Masse wiederholt aus Alkohol, dann aus Aether umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielt ich farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 152° C. (uncorr).

Um aus den bei der Einwirkung entstandenen flüchtigen Nebenprodukten einen Schluss auf den Verlauf der Reaktion ziehen zu können, wurde der Versuch in folgender Abänderung wiederholt. 1 Mol. Benzoylphenyl-β-naphtylamin und 1 Mol. Phosphorpentachlorid wurden in einem Fraktionskölbchen im Oelbade wie vorhin erhitzt. Als Vorlage diente zur Aufnahme der überdestillirenden Phosphorverbindungen ein U förmiges tarirtes Rohr, welches durch eine Kältemischung von Schnee und Chlorcalcium gekühlt wurde; hinter diesem befand sich ein gewogenes Rohr mit festem Kalihydrat, zur Aufnahme der Salzsäure. Das Fraktionskölbchen war oben mit einem Kork verschlossen, durch welchen eine Kapillare bis auf den Boden reichte. Die Kapillare wurde mit einer Schwefelsäuretrockenflasche, die Kalihydratröhre mit der Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt. Natürlich ist der ganze Apparat möglichst luftdicht schliessend hergestellt. Ist die Substanz im Kölbchen geschmolzen, so wird die Wasserluftpumpe in Gang gesetzt, und damit tritt nun durch die Kapillare trockene Luft ein, welche in kleinen Bläschen durch die zähe syrupähnliche Masse streicht. Auf diese Weise gelingt es, die gebildeten Phosphorverbindungen fast ganz vollständig überzudestilliren, was sonst sehr

schwierig ist, da dieselben von dem Reaktionsprodukte nur schwer und unvollständig freigegeben werden. Der Versuch ist beendet, wenn nichts mehr übergeht. Man nimmt den Apparat aus einander und wiegt das U förmige Rohr und die Kalihydratröhre. Der Inhalt des U-Rohres wurde in einem kleinen Kölbchen fraktionnirt. Der Siedepunkt blieb konstant auf 78° C. stehen, und zeigte die wasserklare Flüssigkeit auch sonst alle Eigenschaften des Phosphortrichlorids; mit Wasser zersetzt, reducirte die gebildete phosphorige Säure Quecksilberchlorid unter Abscheidung von Quecksilberchlorür und metallischem Quecksilber. Phosphorsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Es waren 10 gr Phosphorpentachlorid und 15 gr Benzoylphenyl-β-naphtylamin zur Anwendung gekommen, demnach hätte ich 6,3 gr Phosphortrichlorid und 1,69 gr Salzsäure erhalten müssen. Der Versuch ergab 5,8 gr Phosphortrichlorid und 1,7 gr Salzsäure, also Zahlen, die ziemlich gut stimmen.

Dieser Versuch zeigt, dass die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein muss:

$$\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ \beta\, C_{10}\ H_7 \end{matrix} N\ CO\ C_6\ H_5 + P\ Cl_5 = \begin{matrix} C_6\ H_5 \\ C_{10}\ H_6\ Cl \end{matrix} N\ CO\ C_6\ H_5 + P\ Cl_3 + H\ Cl.$$

Sauerstoff konnte nicht durch Chlor ersetzt worden sein, da nur Phosphortrichlorid erhalten worden war. Andrerseits muss man annehmen, dass die Substitution eines Wasserstoffatomes durch Chlor im **Naphtalinrest** erfolgt sei, da Phosphorpentachlorid Benzoyl-

diphenylamin unter ganz gleichen Umständen nicht verändert. Dass wirklich Chlor eingetreten war, wurde durch Glühen des Körpers mit Kalk, Lösen in reiner Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat bewiesen: Es entstand ein starker Niederschlag von Chlorsilber.

Analysen.

Zu den Analysen wurde die Substanz durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether und Petroleumäther auf das sorgfältigste gereinigt und bei 100° C. getrocknet.

Chlorbestimmungen.

Das Chlor wurde theils durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk, sowie durch Erhitzen mit Salpetersäure und Silbernitrat im eingeschmolzenen Rohr auf 250° C. bestimmt.

1) Glühen mit Aetzkalk:
   0,283 gr Substanz gaben
   0,1134 gr Ag Cl = 0,028 gr Cl = 9,91 % Cl;
2) (Salpetersäure, Silbernitrat).
   0,4502 gr Substanz gaben
   0,1756 gr Ag Cl = 0,0434 gr Cl = 9,64 % Cl.

Verbrennung.

0,1371 gr Substanz wurden im offenen Rohr im Sauerstoffstrom verbrannnt. Das Rohr war mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei beschickt. Ich erhielt

0,3886 gr CO_2 = 0,1060 gr C = 77,3 % C;
0,0558 gr H_2O = 0,0062 gr H = 4,52 % H.

Stickstoffbestimmung.

Die Substanz wurde mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei im Kohlensäurestrom geglüht.

1,0659 gr Substanz gaben 37,5 Cbcm. Stickstoff.

Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs wird in Gramm ausgedrückt nach der Formel:

$$G = \frac{V\ (h\text{-}w)}{760\ (1 + 0{,}00367\ t)} \cdot 0{,}0012562;$$

G ist das zu findende Gewicht in Grammen;
V das beobachtete Volumen = 37,5 Cbcm.;
h die Barometerhöhe = 730,5 Mm.;
w die Spannung des Wasserdampfes bei der Temperatur $t^0 = 10{,}5$;
t die Temperatur = 12^0.

Setzt man diese Werthe in obige Gleichung ein, so erhält man:

$$G = 0{,}0423056 \text{ gr } N;$$

Es gaben also 1,0659 gr Substanz

37,5 Cbcm. N = 0,0423 gr N = 3,96 %.

Den für die Formel $C_{23}\ H_{16}\ Cl\ NO$ berechneten Werthen gegenüber stellen sich die gefundenen Zahlen wie folgt:

Berechnet:	Gefunden:
C = 77,20 %	C = 77,3 %;
H = 4,48 %	H = 4,52 %;
O = 4,48 %	O = „
N = 3,92 %	N = 3,96 %;
Cl = 9,92 %	Cl = 9,91 % 9,64 %;
100,00	

Ich muss jedoch erwähnen, dass es äusserst schwer hält, die Substanz auf die oben beschriebene Weise ganz rein zu erhalten. Oft, wohl wenn man sehr vorsichtig erhitzt, scheint es geradezu unmöglich, sie von unverändertem Benzoylphenyl-β-naphtylamin zu trennen: So erhielt ich einmal farblose Krystalle, die aus Alkohol, Aether und Petroleumäther immer wieder ganz homogen und unverändert mit dem Schmelzpunkt 140° C. herauskamen. Die Analysen bewiesen jedoch, dass es ein Gemenge von Benzoylphenyl-β-naphtylamin und dem gechlorten Produkt war.

Ausser diesem Uebelstande veranlasste mich aber auch wesentlich die schlechte Ausbeute, eine Methode zu suchen, die besseren Erfolg verbürgt. Zu diesem Zweck schien es mir angezeigt, die beiden Agentien in einem Lösungsmittel auf einander einwirken zu lassen. Als vortrefflich hierfür geeignet wurde Chloroform gewählt, da dieses von Phosphorpentachlorid einerseits nicht angegriffen wird, andrerseits sein Siedepunkt so niedrig liegt, dass die Reaktion bei einer Temperatur vor sich geht, bei welcher ein Verharzen nicht zu befürchten ist.

Der Versuch wurde nun in folgender Weise angeordnet: Phosphorpentachlorid wurde mit Benzoylphenyl-β-naphtylamin in ein Kölbchen mit eingeschliffenem Kühlrohr gebracht und mit Chloroform übergossen. Unter diesen Umständen bildet Benzoyldiphenylamin

gelbe Additionsprodukte mit dem Phosphorpentachlorid; **hier aber tritt sofort eine Umsetzung ein.** Die Lösung bräunt sich und bei dem Erwärmen auf dem Wasserbade tritt sofort eine lebhafte Salzsäure - Entwickelung ein. Nach 4 Stunden hört diese Entwickelung auf, und die Reaktion ist beendet. Die Chloroformlösung wird mit Wasser gut ausgeschüttelt, das überschüssige Chloroform abdestillirt, und schliesslich die Lösung an der Luft dem Verdunsten überlassen. Zur Reinigung wird die zurückbleibende gelbliche Masse in einem Porcellanmörser fein zerrieben und mit etwas Chloroform zu einem steifen Brei angerührt, wobei der grösste Theil der Verunreinigungen in Lösung geht. Man verdünnt nun mit Alkohol, filtrirt, wäscht mit etwas Alkohol und zum Schluss mit Aether aus und erhält so ein nur schwach gelbliches Pulver, das aus Alkohol von 90 % umkrystallisirt, die schon oben beschriebenen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 152° C. liefert. Die Ausbeute ist eine sehr gute.[1]) Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin wird, wie Claus und Schaare[2]) bewiesen haben, erst bei einer Temperatur von ungefähr 150° C. in jedem Phenylrest ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt, der Benzoylrest bleibt unangegriffen. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass hier, wo die Reaktion schon bei 50° C. beginnt, und wo nur **ein** Chloratom eintritt,

1) Theoretisch 110,5 % des angewandten Benzoyldiphenylamins. Erhalten wurden circa 105 %.

2) Berliner Berichte 15 pag. 1285.

dieses in den Naphtylrest geht; dass also ein Körper entstanden ist, der folgende Formel hat:

$$\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ {}^{\beta}C_{10}\ H_6\ Cl \end{matrix} N\ CO\ C_6\ H_5;$$

und der also mit dem Namen Benzoylphenyl-$^{\beta}$-chlornaphtylamin zu belegen wäre.

Es wurde nun der Versuch gemacht, auch in den Phenylrest, durch grössere Mengen von Phosphorpentachlorid und durch Anwendung höherer Temperatur ein Chloratom einzuführen. Obgleich diese Versuche ein negatives Resultat ergeben haben, so will ich dieselben doch hier anführen, da sie beweisen, dass der Naphtylrest sich ganz anders verhält als der Phenylrest, dass er erstens leichter angegriffen wird und zweitens, bei Anwendung von energischern Mitteln, ganz zerfällt.

Zunächst wurde ein Versuch in Chloroformlösung in Angriff genommen; dabei wurde auf 1 Mol. Benzoylphenyl-$^{\beta}$-naphtylamin (15 gr) 2 Mol. Phosphorpentachlorid genommen und das Ganze 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Produkt wurde genau wie oben behandelt und lieferte wieder die farblosen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 152° C. in derselben vorzüglichen Reinheit. Unter diesen Umständen findet also keine weitere Einwirkung statt. Bemerken will ich noch, dass das auf diese Weise dargestellte Benzoylphenyl-$^{\beta}$-chlornaphtylamin sehr leicht rein erhalten wurde, dass also ein Ueberschuss von Phosphorpentachlorid sehr zu empfehlen ist.

Jetzt wurde der Versuch mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid im eingeschmolzenen Rohr wiederholt. Die Temperatur wurde 5 Stunden auf 110° — 120° C. konstant gehalten. Die Reaktionsmasse war eine mehr oder minder roth gefärbte Flüssigkeit, welche wie gewöhnlich behandelt, und schliesslich aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, schwach röthlich gefärbte Krystallnadeln von demselben Schmelzpunkt gab.

Zum Vergleich wurden zwei Parallelversuche **ohne Chloroform,** das eine Mal im offenen Kolben, das zweite Mal im zugeschmolzenen Rohr gemacht, unter Anwendung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid. Erhitzt wurde in beiden Fällen 5 Stunden auf 105° C. Nach Beendigung des ersten Versuches im offenen Gefäss zeigte der Kolbeninhalt eine braune Farbe. Die Reaktionsmasse wurde wie gewöhnlich in Chloroform gelöst, mit Wasser ausgeschüttelt und aus Alkohol umkrystallisirt, so erhielt ich wieder die bewussten Krystallnadeln, jedoch in geringer Ausbeute. Der zweite Versuch im geschlossenen Rohr gab ein ähnliches Resultat. Der Inhalt war schön roth gefärbt, mit Krystallnadeln durchsetzt und von Syrupkonsistenz. Auch hier erhielt ich durch das übliche Verfahren und durch Entfärben mit Alkohol und Thierkohle die farblosen Krystallnadeln des Benzoylphenyl-β-chlornaphtylamins. In beiden Fällen betrug jedoch die Ausbeute nur ungefähr 40%, der übrige Theil war in braune, resp. rothe Schmiere übergeführt worden.

Da es nun Claus und Schaare gelungen ist, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyl-

diphenylamin bei 150° C. in die Phenylreste Chlor einzuführen, so dürfte es wohl als bewiesen zu betrachten sein, dass die tiefgehende Umsetzung des Benzoylphenyl-β-naphtylamins durch den Naphtylrest bedingt ist, oder mit anderen Worten, dass der Naphtylrest bereits durch Phosphorpentachlorid zerstört wird, ehe die Temperatur hoch genug ist, um Chlor in den Phenylrest eintreten zu lassen.

Schon oben (pag. 14) bei der Beschreibung des Benzoyl-β-naphtylamins ist erwähnt worden, dass diese Verbindung beim Kochen mit Kalihydrat zwar Benzoësäure abspaltet, dass aber das Phenyl-β-naphtylamin nicht erhalten werden kann, sondern dass an seiner Stelle eine braune Schmiere entsteht. Zu diesen Versuchen der Entbenzoylirung des Ausgangsmaterials hatten eben die Resultate Veranlassung gegeben, welche bei der Entbenzoylirung dieses chlorhaltigen Produktes erhalten waren, und im Folgenden beschrieben werden sollen.

Die Absicht war zunächst, nachzuweisen, dass Chlor nicht in den Benzoylrest eingetreten ist, und dann auch die sekundäre Base selbst, das Chlornaphtylanilin, darzustellen.

Zu den ersten Versuchen war ein grosser Ueberschuss von Kalihydrat in Anwendung gebracht worden. 5 gr Benzoylphenyl-β-chlornaphtylamin und 20 gr Kalihydrat wurden 5 Stunden in einer Lösung von Alkohol (50 %) am Rückflusskühler erhitzt. Alsdann verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockene, löst die Kali-

salze in ganz wenig Wasser, zersetzt mit Schwefelsäure und filtrirt die ausgeschiedene Benzoësäure ab. Nach dem Auswaschen mit ganz wenig Wasser trocknet man die Benzoësäure auf einem gewogenen Filter im Vakuum über Schwefelsäure. Die Theorie verlangt von 5 gr Benzoylphenyl-β-chlornaphtylamin 1,71 gr Benzoësäure, ich erhielt 1,54 gr. Die Benzoësäure ist also nahezu quantitativ abgespalten worden.

Ein kleiner Theil der Lösung der Kalisalze war vor dem Versetzen mit Schwefelsäure auf Chlor geprüft worden. Die mit Salpetersäure stark angesäuerte Lösung gab auf Zusatz von Silbernitrat einen starken Niederschlag von Chlorsilber. Die zurückgebliebene Schmiere wurde scharf getrocknet, pulverisirt und mit Aetzkalk geglüht. Nach dem Lösen in Salpetersäure wurde auch hier durch Silbernitrat, wenn auch verhältnissmässig nur wenig, Chlorsilber gefällt.

Der Versuch wurde nun in der Weise wiederholt, dass genau nur die zur Verseifung nöthige Menge Natronhydrat in Anwendung kam, und zwar wurde durch Auflösen von Natrium in einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser eine Lösung dargestellt, welche in 1 cbcm genau 0,02 gr Natronhydrat enthielt. Von dieser Lösung wurden 7 cbcm = 0,14 gr Natronhydrat, mit 1,26 gr Benzoylphenyl-β-chlornaphtylamin in einem Kölbchen, unter Hinzufügung von 50 cbcm Alkohol (50 %), auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 10 Stunden erhitzt. Nach kurzer Zeit tritt auch hier Bräunung ein. Die Untersuchung des Kolbeninhalts zeigte, dass nur eine ge-

ringe Menge Benzoësäure abgespalten ist; der grösste Theil der angewandten Substanz aber ist unverändert geblieben, während der, der abgeschiedenen Benzoësäure entsprechende Theil offenbar zu einer braunen, schmierigen Masse weiter zersetzt worden ist. Auch konnten geringe Mengen Chlornatrium nachgewiesen werden.

Da mit Kali und Natronhydrat die gewünschte Umsetzung nicht zu erreichen war, wurde der Versuch mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr wiederholt; aber auch hier zeigt es sich, dass, wenn überhaupt Einwirkung stattfindet, diese weiter geht, und das Amin unter theilweisem Austritt von Chlor zerlegt wird. Bei niederer Temperatur tritt überhaupt keine Einwirkung ein. Je höher die Temperatur steigt, desto dunkler färbt sich der Röhreninhalt, das beste Merkmal für die erfolgte Zersetzung. Das Resultat dieser Untersuchungen sei in folgender Tabelle angegeben:

5 Gramm Substanz mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenem Rohr

auf:			zeigten:
5 Stunden	100°	erhitzt	keine Einwirkung.
	150°		
	200°		schwache Einwirkung
	250°		
	300°		ziemlich dunkle Färbung.
10 Stunden	300° — 320°		

Aber selbst im letzten Fall war ein grosser Theil der angewandten Substanz unverändert geblieben.

Alle diese Reaktionen zeigen, dass in der That,

wie Herr Prof. Dr. Claus es vorausgesehen hat[1]), die Wasserstoffatome des Naphtalinrestes, wenigstens zum Theil, andere Funktionen haben, als die Benzolwasserstoffatome.

Um zu beweisen, dass das Chlor in der That im Naphtylrest sitzt, wurden Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyl-β-dinaphtylamin unternommen, deren Resultate im folgenden Theil der Arbeit beschrieben sind. War es richtig, dass der Naphtylrest das Chlor eintreten lässt, so musste ein Produkt mit 2 Atomen Chlor erhalten werden, was in der That auch geschehen ist.

1) Berliner Berichte 15 pag. 1287,

β-Dinaphtylamin:

$$\begin{matrix} \beta C_{10} H_7 \\ \beta C_{10} H_7 \end{matrix} N H.$$

Die Darstellung von β-Dynaphtylamin ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Jacobsen[1]) giebt an, man soll β-Naphtol mit der doppelten Menge Chlorzinkammoniak 2 Stunden auf 200°—210° C. erhitzen, die Reaktionsmasse mit Salzsäure, dann mit Natronlauge auskochen, trocknen und aus Benzol umkrystallisiren. Nach dieser Methode bekommt man jedoch eine kaum nennenswerthe Ausbeute. Wurde die Reaktionsmasse statt mit Salzsäure und Natronlauge, mit überhitzten Wasserdämpfen behandelt, im Vakuum getrocknet und aus siedendem Benzol umkrystallisirt, so war die Ausbeute etwas reichlicher. Man wäscht die beim Erkalten ausgeschiedenen, dunkelgefärbten Blättchen mit etwas Benzol, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether aus, und erhält so das Dinaphtylamin in sehr schönen silberglänzenden Blättchen.

In zugeschmolzenen Röhren war die Ausbeute wohl etwas besser, aber die Umständlichkeit des Verfahrens wiegt den Nutzen nicht auf.

Erst als im Anfang dieses Jahres die Arbeit von G. Benz[2]) bekannt wurde, gelang es mir, mich nach

1) Berliner Berichte 14. pag. 1791.
2) Berliner Berichte 16. pag. 8.

dessen Methode in den Besitz des nöthigen Ausgangsmaterials zu setzen.

100 gr β-Naphtol, 100 gr β-Naphtylamin und 200 gr Chlorcalcium, wurden fein pulverisirt, gut gemischt und in zugeschmolzenen Röhren, die ohne Gefahr des Zerspringens ziemlich gefüllt sein können, 8 Stunden auf 270°—280° C. erhitzt. Die Reaktionsmasse wird mit warmen Wasser zur Entfernung des Chlorcalciums ausgewaschen, getrocknet, pulverisirt und wiederholt mit Salzsäure und Natronlauge behandelt. In diesem Zustande ist das Dinaphtylamin ein graues Pulver, welches aus heissem Benzol umkrystallisirt und mit Alkohol ausgewaschen, die weissen silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 170,5° C. (uncorr.) liefert. Die Ausbeute betrug im vorliegenden Fall 120 gr reines Dinaphtylamin aus dem Gemisch von je 100 gr Naphtol und Naphtylamin.

Benzoyl-$^{\beta}$-Dinaphtylamin:

$$\begin{matrix} {}^{\beta}C_{10}H_7 \\ {}^{\beta}C_{10}H_7 \end{matrix} N\,CO\,C_6H_5.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 15 gr $^{\beta}$-Dinaphtylamin und 8 gr Benzoylchlorid im Oelbade auf 120° C. erhitzt. Die Reaktion begann ungefähr bei 100° C. und nach 4stündigem Erhitzen entweicht keine Salzsäure mehr. Das Reaktionsprodukt ist krystallinisch, bildet jedoch keine kompakte Masse, sondern zeigt Hohlräume, die mit kleinen Krystallen besetzt sind. Zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids löst man in Chloroform, fügt Wasser hinzu und kocht 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Chloroformlösung wird dann vom Wasser getrennt, der grösste Theil des Chloroforms abdestillirt und die konzentrirte Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Die so erhaltene Masse ist grünlich braun gefärbt. Man pulverisirt sie in einem Porcellanmörser, fügt etwas Chloroform hinzu, verdünnt mit Alkohol, und saugt die so erhaltene Lösung der Unreinigkeiten von dem zurückbleibenden reineren Benzoyl-$^{\beta}$-dinaphtylamin ab. Man erhält so ein leicht röthlich gefärbtes Pulver, welches sich in heissem Alkohol, wenn auch schwer, mit schöner Fluorescenz löst. Die Lösung ist im auffallenden Licht gelblichbraun, im reflektirten aber smaragdgrün; es rührt dies von einer geringen Menge eines rothen

Körpers her, welcher als Verunreinigung dem Präparat sehr fest anhängt und nur durch sehr häufige Krystallisation aus Alkohol vom Benzoyl-β-Dinaphtylamin getrennt werden kann. In heissem Methylalkohol löst sich das Benzoyl-β-Dinaphtylamin, und fällt bei dem Erkalten als feines sandiges Pulver wieder aus: In siedendem Aethylalkohol ist es bedeutend leichter löslich, auch hier wird beim Erkalten fast die ganze gelöste Menge in schönen, äusserst zarten Nadeln wieder abgeschieden; in Amylalkohol löst es sich selbst in der Kälte leicht, ebenso in einer Mischung von Chloroform und Aethylalkohol. Aus diesen Lösungen scheidet es sich beim allmähligen Verdunsten in kleinen Rhomboedern aus. In heissem Eisessig gelöst setzt das Rohprodukt schöne Nadeln, die fast ganz weiss sind, ab, während die darüber stehende Flüssigkeit roth gefärbt ist. Bei längerem Stehen entfärbt sie sich jedoch und es fällt der schon erwähnte Körper als rothes Pulver aus. Aus Schwefelkohlenstoff und Benzol erhält man die Benzolverbindung bei äusserst langsamem Erkalten in stumpfen Rhomboedern, sonst als mehr oder weniger gelbliche Krystallkrusten. Aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt nicht mehr steigt, stellt es ein weisses Pulver, bei langsamerem Erkalten weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 173° C. (uncorr.) dar.

Auch mit dem Benzoyl-β-Dinaphtylamin gelang es nicht, dasselbe durch Verseifen mit Kalihydrat in wässriger Lösung in seine Componenten wieder zu zerlegen. Die Benzoësäure allerdings wurde auch hier bei Anwendung eines Ueberschusses von Kalihydrat

als benzoësaures Kali quantitativ erhalten; allein das Dinaphtylamin war auch hier in eine schmierige Masse verwandelt worden.

Verbrennung.

0,1526 gr der, wie oben beschrieben, gereinigten und bei 100° C. getrockneten Substanz wurden im offenen Rohr im Sauerstoffstrom verbrannt und gaben:

0,4852 gr CO_2 = 0,1323 gr C = 86,7 % C;
0,0765 gr H_2O = 0,0085 gr H = 5,57 % H;

Diese Zahlen stimmen zur Formel $C_{27} H_{19} NO$ sehr gut:

Berechnet	Gefunden
86,86 % C	86,7 % C.
5,09 % H	5,57 % H.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyl-β-dinaphtylamin.

Wenn die oben ausgesprochene Ansicht, nach der in der Naphtylphenylverbindung die Chlorsubstitution im Naphtalinrest erfolgt war, richtig ist, so musste die Einführung von Chlor in das Benzoyl-β-dinaphtylamin für beide Naphtylreste wohl eine symmetrische sein, die Reaktion also nach folgender Gleichung erfolgen:

$$C_{23}H_{19}NO + 2P Cl_5 = C_{23}H_{17}Cl_2NO + 2P Cl_3 + 2H Cl.$$

Der Versuch wurde in Chloroform-Lösung gemacht, da ja die Erfahrungen mit der Benzoylphenyl-β-naphtyl-Verbindung gelehrt haben, dass so leichter ein reines Produkt zu erhalten ist. Es wurden 2 Mol. Phosphorpentachlorid (20 gr) mit 1 Mol. Benzoyl-β-dinaphtylamin (20 gr) in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler mit der nöthigen Menge Chloroform übergossen und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Salzsäureentwicklung mehr wahrzunehmen war. In vorliegendem Falle dauerte es 10 Stunden. Hierauf wird in die gut gekühlte Chloroformlösung allmählig Wasser zugesetzt; bis alles Phosphortrichlorid zerstört ist. Man schüttelt hierauf die von der sauren Flüssigkeit getrennte Chloroformlösung wiederholt mit Wasser aus, bis dieses keine saure Reaktion mehr annimmt. Der grösste Theil des Chloroforms wird nun abdestillirt, und die konzentrirte Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Es hinterbleibt eine weisse klebrige Masse, die nach längerer

Zeit hart und spröde wird. Aus Benzollösung bildet sie bei dem Verdunsten weisse Krusten. In Alkohol löst sich die Substanz bei dem Kochen am Rückflusskühler nur äusserst schwer und entwickelt in dieser Lösung eine prachtvolle Fluorescenz in Grün und Blau.

Zur Reinigung eignet sich diese alkoholische Lösung am besten: Sie wird mit Thierkokle 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann schnell kolirt, nochmals erhitzt und durch ein Faltenfilter heiss filtrirt. Beim Erkalten setzen sich dann an den Gefässwänden ganz kleine, farblose Krystallnadeln ab, die abfiltrirt und getrocknet ein sandig anzufühlendes Pulver darstellen. Um die Substanz von den letzten Spuren des beigemengten Benzoyl-β-dinaphtylamins zu befreien, ist es nöthig, sie in Chloroform nochmals zu lösen und längere Zeit mit etwas Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zu erhitzen. Die Reinigungsoperation wurde nochmals wiederholt und ich bekam schliesslich ein ganz farbloses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 203° C. unc., das unverändert aus Benzol und Chloroformlösung herauskam. Die Ausbeute kann als eine gute bezeichnet werden, denn ich erhielt fast immer soviel des gechlorten Körpers, als ich Benzoyl-β-naphtylamin angewandt hatte. In dem Wasser, welches zum Ausschütteln des Chloroforms gedient hatte, waren grosse Mengen Salzsäure und phosphorige Säure enthalten, aber nur wenig Phosphorsäure: Ein Beweis, dass auch hier die Reaktion wie bei dem Benzoylphenyl-β-naphtylamin vor sich gegangen war. Demgemäss war ein Körper von der Formel:

$$\begin{matrix} {}^{\beta}C_{10}H_6Cl \\ {}^{\beta}C_{10}H_6Cl \end{matrix} N\,CO\,C_6H_5$$

zu erwarten, welcher wohl mit dem Namen Benzoyl-chlor-$^{\beta}$-naphtyl-chlor-$^{\beta}$-naphtylamin zu belegen wäre. Die Analysen haben die Richtigkeit dieser Formel bewiesen.

Analysen.

Chlorbestimmung.

0,441 gr der gereinigten und bei 100° C. getrockneten Substanz gaben mit Aetzkalk geglüht, in Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat gefällt:

0,2865 gr Ag Cl = 0,0708 gr Cl = 15,85 % Cl.

Verbrennung.

0,2563 gr der wie oben behandelten Substanz wurden im Schiffchen im Sauerstoffstrom im offenen Rohr verbrannt und gaben:

0,6867 gr CO_2 = 0,1872 gr C = 73,07 % C.

Diese Zahlen stimmen mit den für die Formel

$$C_{27}H_{17}Cl_2NO$$

berechneten, sehr gut überein.

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,3 %	C = 73,07 %
H = 3,84 %	H = „
Cl = 16,06 %	Cl = 15,85 %

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtalin in Chloroformlösung.

Das eigenthümliche Verhalten des Naphtalinrestes in den Aminen legte die Frage nahe, ob nicht das Naphtalin selbst die Eigenschaft besitzt, in Chloroformlösung durch Phosphorpentachlorid chlorirt zu werden. Um diese Frage zu beantworten, wurden 5 gr Naphtalin und 20 gr Phosphorpentachlorid mit 100 gr Chloroform 3 Tage lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Bei dem üblichen Ausschütteln mit Wasser zeigt es sich bereits, dass grosse Mengen von Phosphorpentachlorid vorhanden waren. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieben weisse Krystallblätter vom Geruch des Naphtalins; durch Sublimation gereinigt zeigten sie auch den Schmelzpunkt 79° C. an. Bei dem Erwärmen auf dem Wasserbade waren zu Anfang reichlich Salzsäure-Nebel entstanden, als jedoch der Versuch mit besonders gereinigtem Chloroform wiederholt wurde, war nichts davon zu bemerken. Geringe Mengen gechlorter Verbindungen scheinen jedoch entstanden zu sein, was wohl aus der allmähligen Dissociation des Pentachlorids zu erklären ist. Das Sublimat mit Kupferoxyd auf dem Platinspatel verbrannt, gab eine grün gesäumte Flamme. Mit Aetzkalk geglüht und in Salpetersäure gelöst, wurde eine geringe Fällung auf Zusatz von Silbernitrat bemerkt.

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass dem

Naphtylrest in den beschriebenen Amiden ein ganz anderes Verhalten eigen ist, wie dem Phenylrest unter gleichen Umständen, und zwar gipfelt diese Verschiedenheit in folgenden Punkten:

1. Phosphorpentachlorid wirkt auf Benzoyldyphenylamin bei niedriger Temperatur nicht substituirend. Tritt an die Stelle des Phenylrestes jedoch ein Naphtylrest, so wird in diesem ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt.

2. Es gelingt nicht durch Anwendung grösserer Mengen von Phosphorpentachlorid und höherer Temperatur ein neues Chloratom in ein derartiges Amid einzuführen, sondern es tritt dabei eine durchgreifende Zersetzung ein.

3. Auch durch alkoholisches Kali, Natron und Ammoniak, wird das Amid und seine gechlorten Verbindungen vollständig zerstört, wenn es Naphtylreste enthält. Benzoësäure jedoch ist, als benzoësaures Salz, fast quantitativ in der alkoholischen Lösung enthalten.

Welcher Art die Zersetzung des Naphtalinrestes ist, hat sich bis jetzt noch nicht erkennen lassen. Ich hoffe jedoch, durch eine eingehende Untersuchung der harzigen Schmieren Aufschluss darüber zu erhalten.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der hiesigen Universität unter der Leitung von Herrn Professor Dr. **Ad. Claus** angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Prof. Dr. **Ad. Claus** und Prof. Dr. **Willgerodt** meinen Dank für die mir in so reichem Maasse zu Theil gewordene Unterstützung auszusprechen.

Freiburg, im Oktober 1883.

Der Verfasser.